

BEST AVAILABLE COPY

RESULT LIST

2 results found in the Worldwide database for:
JP2001214058 (priority or application number or publication number)
(Results are sorted by date of upload in database)

1 FARMING IMPLEMENT

Inventor: HONDA KAORU

Applicant: MATSUYAMA KK

EC:

IPC: **A01B33/00; A01B73/02; A01B33/00** (+3)

Publication info: **JP2003023813** - 2003-01-28

**2 PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, POROUS RESIN, CIRCUIT SUBSTRATE AND
SUSPENSION SUBSTRATE WITH CIRCUIT**

Inventor: FUKUOKA TAKAHIRO; KANESHIRO NAOTAKA; (+3)

Applicant: HITTO DENKO CORP

EC:

IPC: **C08J9/26; C08K5/00; C08K6/1665** (+19)

Publication info: **JP2001214058** - 2001-08-07

Data supplied from the **esp@comet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, POROUS RESIN, CIRCUIT SUBSTRATE AND SUSPENSION SUBSTRATE WITH CIRCUIT

Publication number: JP2001214058

Publication date: 2001-08-07

Inventor: FUKUOKA TAKAHIRO; KANESHIRO NAOTAKA; MOCHIZUKI SHU;
YAMAMOTO TAKAYUKI; KANEDA MITSUHIRO

Applicant: NITTO DENKO CORP

Classification:

- international: C08J9/26; C08K5/00; C08K5/1565; C08K5/3477; C08L79/08; C08L87/00;
H05K1/03; H05K1/05; C08J9/00; C08K6/00; C08L78/00; C08L87/00;
H05K1/03; H05K1/05; (IPC1-7): C08L79/08; C08J9/26; C08K5/00;
C08K5/1565; C08K5/3477; C08L87/00; H05K1/03; H05K1/05

- european:

Application number: JP20000357476 20001124

Priority number(s): JP20000357476 20001124; JP19990335851 19991126

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001214058

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous resin which has high heat resistance, dimensional stability and insulating property and further has uniform and fine pores, to provide a photosensitive resin composition for obtaining the porous resin, to provide a circuit substrate which has the porous resin as an insulating layer, and to provide a suspension substrate with a circuit. **SOLUTION:** This photosensitive resin composition 2 characterized by comprising a polyamic acid resin 4, a photosensitizer, at least one substance selected from isocyanurate compounds, carbonate compounds and dendrimers or hyperbranched polymers having mol.wts. of 100 to 1,000 as a dispersible compound 3 capable of being dispersed in the polyamic acid resin 4, and a solvent. The porous resin characterized by being obtained by removing the solvent from the photosensitive resin composition 2, forming a state that the dispersible compound 3 is dispersed in the polyamic acid resin 4, removing the dispersible compound 3 to form the porous product, and then curing the porous product.

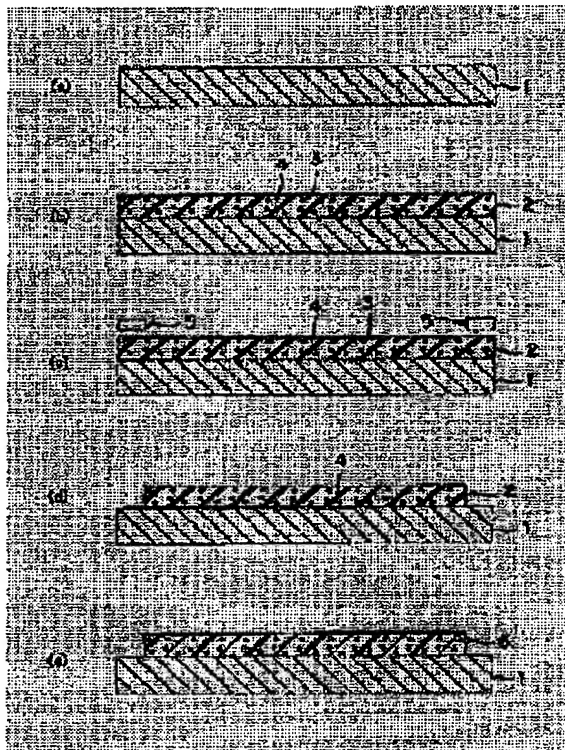


FIG. 1

Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

引用文献 4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-214058

(P2001-214058A)

(43) 公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51) IntCl ⁷	識別記号	F I	特許ト(参考)
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	A
C 0 8 J 9/26	C F G	C 0 8 J 9/26	C F G
	1 0 2		1 0 2
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	
5/1565		5/1565	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-357476(P2000-357476)

(22) 出願日 平成12年11月24日(2000.11.24)

(31) 優先権主張番号 特願平11-335851

(32) 優先日 平成11年11月26日(1999.11.26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 福岡 李博

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(72) 発明者 金城 直隆

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(74) 代理人 100103517

弁理士 岡本 寛之

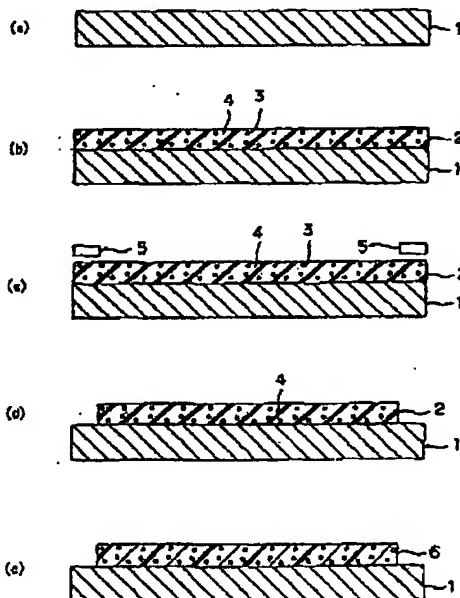
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、多孔質樹脂、回路基板および回路付サスペンション基板

(57) 【要約】

【課題】 高い耐熱性、寸法安定性、絶縁性を有し、しかも、均一で微細な気泡を有する多孔質樹脂、および、その多孔質樹脂を得るための感光性樹脂組成物、さらには、そのような多孔質樹脂を絶縁層として有する、回路基板および回路付サスペンション基板を提供すること。

【解決手段】 感光性樹脂組成物2として、ポリアミク酸樹脂4と、感光剤と、ポリアミク酸樹脂4に対して分散可能な分散性化合物3として、イソシアヌレート化合物、カーボネート化合物、分子量100~10000のデンドリマーもしくはハイパーブランチポリマーから選ばれる少なくとも1種と、溶剤とを含有させる。この感光性樹脂組成物2から溶剤を除くことにより、ポリアミク酸樹脂4中に分散性化合物3が分散した状態を形成し、次いで、分散性化合物3を除去して多孔化した後、硬化させて多孔質樹脂を得る。



(2)

特開2001-214058

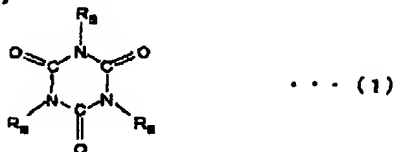
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミック酸樹脂と、感光剤と、ポリアミック酸樹脂に対して分散可能な分散性化合物と、溶剤とを含有し、

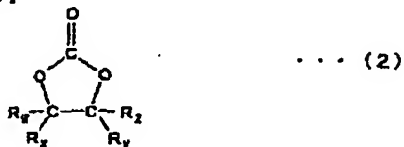
前記分散性化合物が、下記一般式(1)で表わされるイソシアヌレート化合物、下記一般式(2)で表わされるカーボネート化合物、分子量100～10000のデンドリマーもしくはハイパーブランチポリマー、から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする、感光性樹脂組成物。

【化1】



(式中、Rmは、炭素数1以上の有機基を示す。)

【化2】



(式中、Rw、Rx、RyおよびRzは、炭素数1以上の有機基を示す。)

【請求項2】 請求項1に記載の感光性樹脂組成物から溶剤を除くことにより、ポリアミック酸樹脂中に分散性化合物が分散した状態を形成する工程、分散性化合物を除去することにより、多孔化する工程、および感光性樹脂組成物を硬化させる工程を含む工程によって得られることを特徴とする、多孔質樹脂。

【請求項3】 さらに、感光性樹脂組成物を、露光および現像することによりパターン化する工程を含んでいることを特徴とする、請求項2に記載の多孔質樹脂。

【請求項4】 回路基板の絶縁層として用いられることを特徴とする、請求項2または3に記載の多孔質樹脂。

【請求項5】 回路付サスペンション基板の絶縁層として用いられることを特徴とする、請求項2または3に記載の多孔質樹脂。

【請求項6】 請求項2または3に記載の多孔質樹脂を、絶縁層として有していることを特徴とする、回路基板。

【請求項7】 請求項2または3に記載の多孔質樹脂を、絶縁層として有していることを特徴とする、回路付サスペンション基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

多孔質樹脂、回路基板および回路付サスペンション基板に関し、詳しくは、回路基板および回路付サスペンション基板の絶縁層の形成のために好適に用いられる感光性樹脂組成物および多孔質樹脂、および、そのような多孔質樹脂を絶縁層として有する、回路基板および回路付サスペンション基板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりポリイミド樹脂は、高い耐熱性、寸法安定性、絶縁性を有するために信頼性の必要な部品、部材として、回路基板などの電子・電気機器や電子部品に広く用いられている。最近では、電子・電気機器の高性能化、高機能化に伴い、大量の情報を蓄積し、高速に処理、高速に伝達することが要求されており、そのような用途に用いられるポリイミド樹脂にも、高周波化に対応した電気的特性として、低誘電率化が求められている。

【0003】しかし、一般に、プラスチック材料の誘電率は、その分子骨格から決定されてしまうため、その分子骨格を変成しても誘電率を下げるには限界がある。そのため、空気の誘電率が低いこと($\epsilon = 1.0$)に着目して、プラスチック材料を多孔化させて、その空孔率によって誘電率を制御しようとする方法が各種提案されている。

【0004】そのような多孔質樹脂を得る方法としては、乾式法や湿式法などがあり、乾式法では、通常、物理的方法によるものと、化学的方法によるものとが知られている。物理的方法は、クロロフルオロカーボン類などの低沸点液体(発泡剤)を樹脂中に分散させた後、加熱して発泡剤を揮発させることにより気泡を生じさせ、これによって発泡体を得るものである。また、化学的方法は、樹脂に発泡剤を添加して、これを熱分解することによって生じるガスによりセルを形成し、これによって発泡体を得るものである。物理的方法によるものとしては、例えば、米国特許公報第4532263号において、塩化メチレン、クロロホルム、トリクロロエタンなどを発泡剤として用いて、発泡ポリエーテルイミドを得ることが提案されている。

【0005】さらに、近年では、セル径が小さく、セル密度の高い発泡体として、窒素や二酸化炭素などの気体を高压にて樹脂中に溶解させた後、圧力を解放し、樹脂のガラス転移点や軟化点付近まで加熱することにより、気泡を生じさせる方法が提案されている。このような方法では、微孔質発泡体を得ることができ、例えば、特開平6-322168号公報では、この方法をポリエーテルイミド樹脂に適用して、耐熱性を有する発泡体を得ることが提案されている。また、例えば、特開平10-45936号公報では、この方法をシンジオタクチック構造を有するスチレン系樹脂に適用して、気泡サイズが

0.1～2.0μmの多孔質を有する発泡体を得て、これ

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開2001-214058

3

4

た、例えば、特開平9-100363号公報では、二酸化炭素などを発泡剤として発泡された空孔率が10vol%以上の多孔質なプラスチックを含む、耐熱温度が100℃以上で、かつ、誘電率が2.5以下である低誘電率プラスチック絶縁フィルムが提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような多孔質樹脂を得る方法において、例えば、物理的手法では、発泡剤として用いられるクロロフルオロカーボン類が、安全衛生上およびオゾン層の破壊などの環境上から好ましいものではなく、また、微細かつ均一なセル径を形成することが困難である。

【0007】また、化学的手法では、発泡後、ガスを発生させた発泡剤の残さが、発泡体中に残存するおそれがあるため、電子・電気機器や電子部品など、低汚染性が強く要求される用途には不向きである。

【0008】さらに、気体を高压で樹脂中に溶解させた後、圧力を解放し、樹脂のガラス転移点や軟化点付近まで加熱することにより、気泡を生じさせる方法において、例えば、特開平6-322168号公報に記載される方法では、高压ガスを圧力容器中で含浸するときに、圧力容器を樹脂のビカー軟化点またはその近傍まで加熱するので、減圧するときには、樹脂が熔融状態にある一方で高压ガスが膨張しやすいために、得られた発泡体の気泡サイズがあまり小さくならず、例えば、回路基板などとして用いる場合には、その厚みが厚くなってしまったり、あるいは、そのパターン化において微細化に限界を生ずる。また、例えば、特開平10-45936号公報に記載される方法では、スチレン系樹脂のガラス転移点が100℃付近であるため、それ以上の高温では使用できず、さらに、特開平9-100363号公報に記載される方法では、気泡サイズがあまり小さくならず、パターン化において微細化に限界を生ずる。

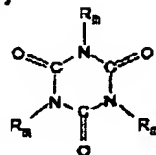
【0009】本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、その目的とするところは、高い耐熱性、寸法安定性、絶縁性を有し、しかも、均一で微細な気泡を有する多孔質樹脂、および、その多孔質樹脂を得るための感光性樹脂組成物、さらには、そのような多孔質樹脂を絶縁層として有する、回路基板および回路付サスペンション基板を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の感光性樹脂組成物は、ポリアミック酸樹脂と、感光剤と、ポリアミック酸樹脂に対して分散可能な分散性化合物と、溶剤とを含有し、前記分散性化合物が、下記一般式(1)で表わされるイソシアヌレート化合物、下記一般式(2)で表わされるカーボネート化合物、分子量100~10000のデンドリマーもしくは

【0011】

【化3】

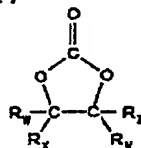


... (1)

(式中、Rmは、炭素数1以上の有機基を示す。)

【0012】

【化4】



... (2)

(式中、Rw、Rx、RyおよびRzは、炭素数1以上の有機基を示す。)

また、本発明は、この感光性樹脂組成物から溶剤を除くことにより、ポリアミック酸樹脂中に分散性化合物が分散した状態を形成する工程、分散性化合物を除去することにより、多孔化する工程、および感光性樹脂組成物を硬化させる工程を含む工程によって得られる、多孔質樹脂を含むものである。なお、この多孔質樹脂を得る工程においては、感光性樹脂組成物を、露光および現像することによりパターン化する工程を含むことが好ましい。

【0013】そして、このような多孔質樹脂は、回路基板の絶縁層として、とりわけ、回路付サスペンション基板の絶縁層として好適に用いられる。

【0014】また、本発明は、このような多孔質樹脂を絶縁層として有している、回路基板および回路付サスペンション基板を含むものである。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の感光性樹脂組成物は、ポリアミック酸樹脂と、感光剤と、ポリアミック酸樹脂に対して分散可能な分散性化合物と、溶剤とを含有している。

【0016】本発明に用いられるポリアミック酸樹脂は、ポリイミド樹脂の前駆体であって、有機テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを反応させることによって得ることができる。有機テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開2001-214058

5

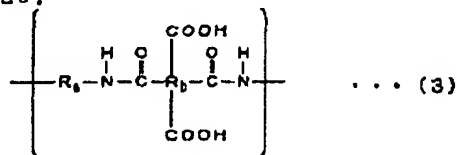
ン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン酸二無水物などが挙げられる。また、それらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0017】また、ジアミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-2,2-ジメチルビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニルなどが挙げられる。また、それらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0018】そして、ポリアミック酸樹脂は、これら有機テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを、実質的に等モル比となるような割合で、適宜の有機溶媒、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒中で、通常、0~90℃で1~24時間反応させることよって、ポリアミック酸樹脂の溶液として得るようにすればよい。このようにして得られるポリアミック酸樹脂は、下記一般式(3)で示される単位構造を有し、例えば、その重量平均分子量が、5000~200000程度、好ましくは、10000~100000程度である。

【0019】

【化5】



(式中、R_aは、2価の有機基を示し、R_bは、4価の有機基を示す。)

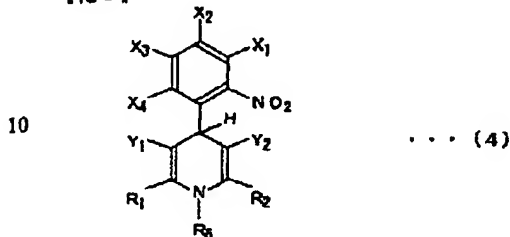
本発明に用いられる感光剤は、ポリアミック酸樹脂を露光したときに、露光部と未露光部の溶解性コントラストを得ることができるものであれば、いずれのものも用いることができ、そのような感光剤としては、例えば、ジヒドロピリジン誘導体、ジアゾナフトキノンスルホン酸エステル誘導体、芳香族ジアジド化合物などが挙げられる。

6

よび解像性の点から、好ましくは、ジヒドロピリジン誘導体が用いられる。ジヒドロピリジン誘導体は、その詳細が特開平6-75376号公報に記載されているように、下記一般式(4)で示される。

【0021】

【化6】



(式中、X₁~X₄は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、ニトロ基、メトキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基またはフッ化アルキル基を示し、Y₁は、シアノ基または一般式-COR₃を示し、Y₂は、シアノ基または一般式-COR₄を示し、ここに、R₃およびR₄は、それぞれ独立に、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、アニリノ基、トリイミノ基、ベンジルオキシ基、アミノ基またはジアルキルアミノ基を示し、R₁、R₂およびR₅は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示し、R₁とR₃、R₂とR₄は、ケト基を含む五員環または複素環を形成可能な員環となることができる。)

このようなジヒドロピリジン誘導体は、より具体例には、例えば、4-*o*-ニトロフェニル-3,5-ジメトキシカルボニル-2,6-ジメチル-1,4-ジヒドロピリジン(以下、ニフェジピンという。)、4-*o*-ニトロフェニル-3,5-ジメトキシカルボニル-2,6-ジメチル-1-メチル-4-ヒドロピリジン(以下、N-メチル体という。)、4-*o*-ニトロフェニル-3,5-ジアセチル-1,4-ジヒドロピリジン(以下、アセチル体という。)などが挙げられる。また、それらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0022】このような感光剤は、酸二無水物とジアミンとの合計、すなわち、ポリアミック酸1モル部に対して、通常、0.05~0.5モル部の範囲で用いられる。また、必要に応じて、現像液に対する溶解助剤として、イミダゾールを配合してもよく、そのような場合には、イミダゾールは、酸二無水物とジアミンとの合計、すなわち、ポリアミック酸樹脂1モル部に対して、通常、0.05~0.5モル部の範囲で用いることが好ましい。

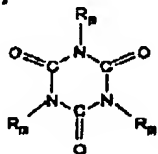
【0023】また、本発明に用いられる分散性化合物は、ポリアミック酸樹脂に対して分散し得る化合物であって、より具体的には、ポリアミック酸樹脂に対して微

7

合物である。分散性化合物は、ポリアミック酸樹脂に対して完全に相溶しないものが好ましく、また、加熱により揮散するか、もしくは、分解して炭化するもの、あるいは、特定の溶剤によって抽出できるものが好ましい。本発明では、そのような分散性化合物として、下記一般式(1)で表わされるイソシアヌレート化合物、下記一般式(2)で表わされるカーボネート化合物、分子量100～10000のデンドリマーもしくはハイパーブランチポリマー、の少なくとも1種から選択される。

【0024】

【化7】

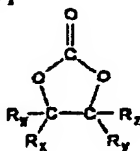


... (1)

(式中、Rmは、炭素数1以上の有機基を示す。)

【0025】

【化8】



... (2)

(式中、Rw、Rx、RyおよびRzは、炭素数1以上の有機基を示す。)

上記一般式(1)で表わされるイソシアヌレート化合物において、上記一般式(1)中、Rmで示される炭素数1以上の有機基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アリル、メタアリル、アクリル、メタクリル、グリシジル、2-ヒドロキシエチルなどの炭素数1～10の有機基が挙げられる。

【0026】また、上記一般式(1)で表わされるイソシアヌレート化合物としては、より具体的には、1, 3, 5-トリアリルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリメタアリルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリグリシジルイソシアヌレート、1, 3, 5-トリ(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートなどが挙げられる。

【0027】このようなイソシアヌレート化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、その分子量が、150～5000、さらには、150～10000の範囲にあることが好ましい。150未満であると、ポリアミック酸樹脂に対して良好に相溶してしまう場合があり、一方、5000を超えると、微細に分散させることができない場合がある。

【0028】上記一般式(2)で表わされるカーボネート化合物において、上記一般式(2)中、Rw、Rx、Ry、Rzは、炭素数1以上の有機基を示す。例えば、1, 3-ジメチル-2-

(5)

特開2001-214058

8

は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどの炭素数1～10の有機基が挙げられる。

【0029】また、上記一般式(2)で表わされるカーボネート化合物としては、より具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどが挙げられる。

【0030】このようなカーボネート化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、その分子量が、150～5000、さらには、150～10000の範囲にあることが好ましい。150未満であると、ポリアミック酸樹脂に対して良好に相溶してしまう場合があり、一方、5000を超えると、微細に分散させることができない場合がある。

【0031】また、デンドリマーとしては、例えば、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリイミン系、ポリエーテル系、ポリウレタン系のデンドリマーなどが挙げられ、より具体的には、ポリ(プロピレンイミン)デンドリマー、ポリ(アミノイミン)デンドリマーなどが挙げられる。

【0032】また、ハイパーブランチポリマーとしては、例えば、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリアミン系、ポリイミン系、ポリエーテル系、ポリウレタン系のハイパーブランチポリマーなどが挙げられ、より具体的には、DMS社のHybrane H1500、Hybrane PBS2682、Hybrane HB3000、Hybrane HB7500などが挙げられる。

【0033】これらデンドリマーもしくはハイパーブランチポリマーは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、その分子量が、100～10000、さらには、300～5000の範囲にあることが好ましい。100未満であると、ポリアミック酸樹脂に対して良好に相溶してしまう場合があり、一方、10000を超えると、微細に分散させることができない場合がある。

【0034】そして、これらイソシアヌレート化合物、カーボネート化合物、分子量100～10000のデンドリマーもしくはハイパーブランチポリマーは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。また、このような分散性化合物は、ポリアミック酸樹脂100重量部に対して、通常、200重量部以下、多孔質樹脂の気泡のサイズを微細(10μm未満)とするためには、好ましくは、10～200重量部、とりわけ、誘電率を3以下とするためには、好ましくは、30～100重量部の範囲で用いられる。

【0035】また、本発明に用いられる溶剤は、ポリアミック酸樹脂の合成に用いた反応溶媒をそのまま用いればよく、さらに、そのような反応溶媒とともに、あるいは、反応溶媒に代えて、例えば、1, 3-ジメチル-2-

(6)

特開2001-214058

9

10

ラヒドロフラン、ジオキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどの有機溶剤を、単独もしくは2種以上併用して用いてもよい。溶媒の使用量は、特に限定されないが、使用量を調整することによって、通常、その目的および用途に応じた感光性樹脂組成物の粘度を調整する。通常は、ポリアミック酸樹脂、感光剤および分散性化合物の合計量に対して、重量比で、等量～100倍量、好ましくは、2～50倍量の範囲で用いる。

【0036】そして、本発明の感光性樹脂組成物は、ポリアミック酸樹脂、感光剤、分散性化合物および溶媒を、上記した割合において、適宜公知の方法によって配合すればよい。このようにして得られた本発明の感光性樹脂組成物は、高い耐熱性、寸法安定性、絶縁性を有し、しかも、均一で微細な気泡を有し、低誘電率で微細なパターンを形成しやすい多孔質樹脂、とりわけ、回路基板の絶縁層を形成するための多孔質樹脂の原料として好適に用いられる。

【0037】次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いて、多孔質樹脂を製造する方法を、多孔質樹脂からなる回路基板の絶縁層を形成する方法を例にとりて説明する。

【0038】この方法では、図1(a)に示すように、まず、所定の基材1を用意して、図1(b)に示すように、感光性樹脂組成物2を、その基材1上に塗工した後、熱風乾燥などにより乾燥させて、感光性樹脂組成物2から溶剤を除去して皮膜を形成する。

【0039】基材としては、例えば、銅、アルミニウム、ステンレス、銅-ベリリウム、リン青銅、鉄-ニッケルなどの金属または合金の箔または板、例えば、シリコンウエハー、ガラスなどのセラミックの箔または板、例えば、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂などのプラスチックのフィルムなどが挙げられる。

【0040】感光性樹脂組成物の塗工は、例えば、スピンコート、バーコートなどの公知の塗工方法によればよく、基材の形状や、塗工の厚さに合わせて、適宜好適な方法により塗工すればよい。また、その乾燥後の厚みが、0.1～50μm、好ましくは、1～25μmとなるように塗工することが好ましい。なお、塗工の前に、基材の表面に、予めシランカップリング剤やチタネート系カップリング剤を下塗りしておくことによって、密着性を向上させることができる。

【0041】そして、乾燥は、通常、40℃～150℃で行なう。40℃より低いときは、溶剤の除去速度が遅く、また、150℃より高いときは、ポリアミック酸樹脂のイミド化が開始する場合がある。好適には、60～100℃にて行なう。このような乾燥によって、溶剤が除去されることにより、図1(b)にモデル的に示されるように、分散性化合物3が、ポリアミック酸樹脂4に

形成される。

【0042】次いで、図1(c)に示すように、乾燥された感光性樹脂組成物2に、フォトマスク5を介して活性光線を照射することによって露光を行なった後、必要により加熱することによって、ポジ型またはネガ型の潜像を形成し、これを現像することによって、ポジ型またはネガ型の画像、すなわち、所要のパターンを形成する。より具体的には、ポリアミック酸樹脂は、用いる感光剤の種類によっていくらか異なるものの、例えば、ニフェジピンの場合は、露光後の加熱の温度が、140℃前後の比較的低温であるときは、露光部が現像液に溶解して、ポジ型画像を形成し、他方、露光後の加熱の温度が、約170℃以上の比較的高温であるときは、未露光部が現像液に溶解してネガ型画像を形成する。現像は、浸漬法やスプレー法などの公知の方法により行なえばよく、現像温度は、通常、25～50℃の範囲が適当である。また、用いられる現像液としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムなどの有機アルカリ水溶液や、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの無機アルカリ水溶液が挙げられる。そのアルカリの濃度は、通常、2～5重量%の範囲が適当であり、必要に応じて、アルカリ水溶液には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコールなどの低級脂肪族アルコールを加えてもよい。そのアルコールの添加量は、通常、50重量%以下である。

【0043】なお、この方法においては、ネガ型画像で現像することが好ましく、図1においては、ネガ型画像でパターン化された態様が示されている。

【0044】そして、図1(d)に示すように、感光性樹脂組成物2から分散性化合物3を除去することにより、ポリアミック酸樹脂4を多孔化する。

【0045】感光性樹脂組成物から分散性化合物を除去する方法としては、加熱により揮散させる、または、分解して炭化する、あるいは、特定の溶剤によって抽出するなど、公知の方法が用いられる。これらの方法のうち、特定の溶剤によって抽出する方法が好ましい。溶剤により抽出すれば、加熱によって除去しきれない分散性化合物の残さを取り除くことができ、誘電率をさらに低下させることができる。

【0046】抽出溶剤としては、通常用いられる有機溶剤でよく、ポリアミック酸樹脂の組成や分散性化合物の種類によって、適宜選択すればよい。そのような有機溶剤としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、ジグリム、トリグリムなどの極性溶剤、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル系溶剤、例えば、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトンなどのケトン系溶剤、例え

対して不溶化して、微細な粒子としてミクロ相分離し、

(7)

特開2001-214058

11

例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤などが挙げられる。それらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0047】また、この抽出による方法では、特に、液化二酸化炭素、もしくは、高温高压状態あるいは超臨界状態にある二酸化炭素を用いることが好ましい。このような二酸化炭素を用いて抽出すれば、抽出効率を格段に向上させることができ、良好に多孔化することができる。このような二酸化炭素を用いる場合には、例えば、耐圧容器中で、0～150℃、さらには、20～120℃で、3.5～100MPa、さらには、6～50MPaで抽出を行なうことが好ましい。

【0048】なお、このような、感光性樹脂組成物から分散性化合物を除去する工程は、本発明の感光性樹脂組成物から多孔質樹脂を得る工程中の、どの工程において行なってもよく、独立に、または、全行程を通じて行なってもよい。すなわち、この説明においては、この工程を、感光性樹脂組成物をパターン化した後、次に述べる感光性樹脂組成物を硬化させる前の工程として述べているが、感光性樹脂組成物から溶剤を除去して、ポリアミ

ック酸樹脂中に分散性化合物が分散した状態を形成した後であれば、どの工程において行なってもよく、感光性樹脂組成物の露光前、露光後加熱前、加熱後現像前、現像後、および、次に述べる硬化の前後、もしくは、これらの各工程において複数回にわたって行なってもよい。

【0049】そして、図1(e)に示すように、このように形成された感光性樹脂組成物2を硬化させることにより、本発明の多孔質樹脂からなる絶縁層6を得ることができる。硬化は、公知の方法により行なえばよく、例えば、真空中または不活性ガス雰囲気下において、350℃～400℃程度で、数時間、加熱することが好ましい。これによって、ポリアミック酸樹脂がイミド化されて、ポリイミド樹脂からなる多孔質樹脂の絶縁層が形成される。

【0050】そして、回路基板として使用するためには、例えば、図2(a)に示すように、この絶縁層6をベース層6として、そのベース層6の上に、導体層7を、例えば、サブトラクティブ法、アディティブ法、セミアディティブ法などの公知のパターンニング法によって、所定の回路パターンとして形成し、次いで、図2(b)に示すように、必要により、その導体層7を絶縁層からなるカバー層8によって被覆すればよい。なお、導体層を形成するための導体としては、例えば、銅、ニッケル、金、はんだ、またはこれらの合金などが用いられ、その厚みは、通常、1～15μmである。また、カバー層としては、本発明の多孔質樹脂を用いてもよく、また、その他の、カバー層として通常用いられる公知の樹脂を用いてもよい。カバー層の厚みは、通常、2～25μmである。

12

ミド樹脂からなるので、高い耐熱性、寸法安定性、絶縁性能を有し、しかも、10μm未満、さらには、5μm未満の均一で微細な気泡を有しているため、ラインアンドスペースが精細な回路パターンを形成することができ、かつ、誘電率が3以下、さらには、2.5以下の低誘電率であるため、高周波特性を向上させることができる。そのため、回路基板、好ましくは、フレキシブル配線板のベース層やカバー層として好適に用いることができ、このような絶縁層を有する回路基板は、高周波電気信号を高速に伝達することのできる回路基板として有効に用いることができる。

【0052】とりわけ、本発明の多孔質樹脂からなる絶縁層を、ハードディスクドライブの磁気ヘッドを実装する回路付サスペンション基板の絶縁層として用いれば、そのような絶縁層を有する回路付サスペンション基板は、磁気ヘッドにより読み書きされる大量の情報を、高速に伝達することができる。

【0053】次に、本発明の多孔質樹脂を、そのような回路付サスペンション基板として用いる、具体的な態様について詳述する。

【0054】図3は、本発明の多孔質樹脂が、絶縁層として用いられている回路付サスペンション基板の、一実施形態の斜視図である。

【0055】図3において、この回路付サスペンション基板11は、ハードディスクドライブの磁気ヘッド(図示せず)を実装して、その磁気ヘッドを、磁気ヘッドと磁気ディスクとが相対的に走行する時の空気流に抗して、磁気ディスクとの間に微小な間隔を保持しながら支持するものであり、磁気ヘッドと、外部の回路としてのリード・ライト基板とを接続するための配線が、所定の回路パターンとして一体に形成されている。

【0056】このような回路付サスペンション基板11は、長手方向に延びる支持基板12の上に、ベース層13が形成されており、そのベース層13の上に、所定の回路パターンとして形成される導体層14が形成されている。なお、この回路パターンは、互いに所定の間隔を隔てて平行状に配置される複数の配線14a、14b、14c、14dによって構成されている。支持基板12の先端部には、その支持基板12を切り込むことによって、磁気ヘッドを実装するためのジンバル15が形成されている。また、その支持基板12の先端部には、磁気ヘッドと各配線14a、14b、14c、14dとを接続するための磁気ヘッド側接続端子16が形成されるとともに、支持基板12の後端部には、リード・ライト基板と各配線14a、14b、14c、14dとを接続するための外部側接続端子17が形成されている。なお、図3においては、図示されていないが、実際には、導体層14の上には、絶縁体からなるカバー層18が被覆されている。

(8)

特開2001-214058

13

板11を製造する方法について、図4～図6を参照して詳述する。なお、図4～図6においては、回路付サスペンション基板11の長手方向途中を、その回路付サスペンション基板11の長手方向に直交する方向に沿う断面として示している。

【0058】まず、図4に示すように、支持基板12を用意して、その支持基板12の上に、所定のパターンでベース層13を形成する。支持基板12としては、金属箔または金属薄板を用いることが好ましく、例えば、ステンレス、42アロイなどが好ましく用いられる。また、その厚さが、10～60 μm 、さらには、15～30 μm 、その幅が、50～500mm、さらには、125～300mmのものが好ましく用いられる。

【0059】そして、まず、図4(a)に示すように、予め用意された支持基板12上に、図4(b)に示すように、感光性樹脂組成物を、その支持基板12の全面に塗工した後、40℃～150℃で乾燥することにより、溶剤を除去してポリアミク酸樹脂4中に分散性化合物3を分散させるとともに、感光性樹脂組成物の皮膜13aを形成する。

【0060】次に、図4(c)に示すように、その皮膜13aを、フォトマスク24を介して露光させた後、ポジ型画像またはネガ型画像で現像することにより、皮膜13aを所定のパターンとする。なお、フォトマスク24を介して照射する照射線は、その露光波長が、300～450nm、さらには、350～420nmであることが好ましく、その露光積算光量が、100～5000 mJ/cm^2 、さらには、200～3000 mJ/cm^2 であることが好ましい。なお、図4においては、ネガ型画像でパターン化された態様が示されている。

【0061】そして、図4(d)に示すように、皮膜13aから分散性化合物を除去することにより、ポリアミク酸樹脂4を多孔化する。分散性化合物3の除去は、加熱、分解、抽出のいずれの方法でもよいが、好ましくは、抽出が用いられる。

【0062】次いで、図4(e)に示すように、ポリアミク酸樹脂4の皮膜13aを、350℃～400℃程度で、数時間、加熱することによって、ポリアミク酸樹脂4をイミド化して、ポリイミド樹脂からなる多孔質のベース層13を形成する。なお、このようにして形成されるベース層13の厚みは、通常、2～20 μm 、好ましくは、5～10 μm である。

【0063】次いで、図5に示すように、ベース層13の上に、所定の回路パターンで導体層14を形成する。導体層14を形成するための導体としては、回路付サスペンション基板の導体として使用できるものであれば、特に制限されることなく使用することができる。そのような導体としては、例えば、銅、ニッケル、金、はんだ、またはこれらの合金などが用いられ、好ましくは、

14

4を形成するには、例えば、サブトラクティブ法、アディティブ法、セミアディティブ法などの公知のパターニング法のいずれでもよいが、好ましくは、セミアディティブ法が用いられる。すなわち、まず、図5(a)に示すように、支持基板12およびベース層13の全面に、下地20となる導体の薄膜を形成する。下地20の形成は、真空蒸着法、とりわけ、スパッタ蒸着法が好ましく用いられる。また、下地20となる導体は、クロムや銅などが好ましく用いられる。より具体的には、例えば、支持基板12およびベース層13の全面に、クロム薄膜と銅薄膜とをスパッタ蒸着法によって、順次に形成することが好ましい。なお、クロム薄膜の厚みが、100～600Å、銅薄膜の厚みが、500～2000Åであることが好ましい。

【0064】次いで、図5(b)に示すように、その下地20の上に、所定の回路パターンと逆パターンのめっきレジスト21を形成する。めっきレジスト21は、例えば、ドライフィルムレジストなどを用いて公知の方法により、所定のレジストパターンとして形成すればよい。

【0065】次いで、図5(c)に示すように、ベース層13におけるめっきレジスト21が形成されていない部分に、めっきにより、所定の回路パターンの導体層14を形成する。めっきは、電解めっき、無電解めっきのいずれでもよいが、電解めっきが好ましく用いられ、なかでも、電解銅めっきが好ましく用いられる。なお、この回路パターンは、例えば、図1に示されるように、互いに所定の間隔を隔てて平行状に配置される、複数の配線14a、14b、14c、14dパターンとして形成する。導体層14の厚みは、通常、2～50 μm 、好ましくは、5～30 μm であり、各配線14a、14b、14c、14dの幅は、通常、5～500 μm 、好ましくは、10～200 μm であり、各配線14a、14b、14c、14d間の間隔は、通常、5～500 μm 、好ましくは、10～200 μm である。

【0065】そして、図5(d)に示すように、めっきレジスト21を、例えば、化学エッチング(ウェットエッチング)などの公知のエッチング法、または剥離によって除去した後、図5(e)に示すように、めっきレジスト21が形成されていた下地20を、同じく、化学エッチング(ウェットエッチング)など公知のエッチング法により除去する。これによって、ベース層13の上に、導体層14を所定の回路パターンとして形成する。

【0066】次いで、図6に示すように、導体層14の表面を金属皮膜22により保護した後、この導体層14を、絶縁体からなるカバー層18により被覆する。すなわち、まず、図6(a)に示すように、導体層14の表面、および、支持基板12の表面に、金属皮膜22を形成する。この金属皮膜22は、無電解ニッケルめっきによって、硬質のニッケル薄膜として形成することが好ま

15

であればよく、例えば、0.05~0.2 μm 程度であればよい。

【0067】次いで、導体層14を被覆するためのカバー層18を形成する。カバー層18には、ベース層13と同じく、感光性樹脂組成物が用いられ、図6(b)に示すように、ベース層13と同様の方法によって、ポリイミド樹脂からなる多孔質のカバー層18を形成する。なお、このようにして形成されるカバー層18の厚みは、導体層14の厚みにもよるが、通常、2~25 μm 、好ましくは、5~20 μm である。

【0068】そして、図6(c)に示すように、支持基板12の上に形成されている金属皮膜22を剥離する。なお、磁気ヘッド側接続端子16および外部側接続端子17は、図には示していないが、カバー層18の形成において、各端子部分がカバー層18によって被覆されないようにしておき、支持基板12の上に形成されている金属皮膜22を剥離する時に、同時に、各端子部分の金属皮膜22を剥離した後、露出する導体層14の表面を、電解ニッケルめっきと電解金めっきとを順次行なうことにより形成する。なお、ニッケルめっき層および金めっき層の厚さは、いずれも、0.2~5 μm 程度であることが好ましい。

【0069】そして、電解ニッケルめっきおよび電解金めっきに用いためっきリードを、化学エッチングなどにより除去し、支持基板12を、化学エッチングなど公知の方法によって、ジンバル15などの所定の形状に切り抜き、洗浄および乾燥することにより、図3に示すような回路付サスペンション基板11を得る。

【0070】このようにして得られる回路付サスペンション基板11は、低誘電率化が図られており、高周波特性が良好であるため、磁気ヘッドにより読み書きされる大量の情報を、高速に伝達することができる。

【0071】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、何ら実施例および比較例に限定されることはない。

【0072】合成例1（ポリアミック酸樹脂Aの合成）
攪拌機および温度計を備えた500mLのセパラブルフラスコに、p-フェニレンジアミン27.0g（0.25モル）と、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（ジフタル酸二無水物）66.20g（0.225モル）と、2,2'-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン11.1g（0.025モル）とを入れ、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）417gに溶解させ、30℃以下の温度で2時間攪拌を続け、濃度20重量%のポリアミック酸樹脂Aの溶液を得た。このポリアミック酸樹脂Aの溶液の固有粘度（NMP中0.5g/100mLの濃度、30℃で測定）は1.7であり、30℃での溶液粘度は8

(9)

特開2001-214058

16

【0073】合成例2（ポリアミック酸樹脂Bの合成）
攪拌機および温度計を備えた500mLのセパラブルフラスコに、p-フェニレンジアミン8.43g（0.078モル）と、2,2'-ビス（4-アミノフェニル）プロパン21.4g（0.052モル）と、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物38.3g（0.13モル）とを入れ、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）418gに溶解させ、その後、30℃以下の温度で2時間攪拌を続け、濃度14重量%のポリアミック酸樹脂Bの溶液を得た。このポリアミック酸樹脂Bの溶液の固有粘度（NMP中0.5g/100mLの濃度、30℃で測定）は0.6であり、30℃での溶液粘度は200Pa・sであった。

【0074】合成例3（ポリアミック酸樹脂Cの合成）
攪拌機および温度計を備えた500mLのセパラブルフラスコに、p-フェニレンジアミン27.0g（0.25モル）を入れ、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）402gを加えて攪拌し、p-フェニレンジアミンを溶解させた。

【0075】これに3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物73.5g（0.25モル）を徐々に加え、その後、30℃以下の温度で2時間攪拌を続け、濃度20重量%のポリアミック酸樹脂Cの溶液を得た。このポリアミック酸樹脂Cの溶液の固有粘度（NMP中0.5g/100mLの濃度、30℃で測定）は1.5であり、30℃での溶液粘度は800Pa・sであった。

【0076】実施例1

合成例1で得られたポリアミック酸樹脂Aの溶液に、感光剤（ニフェジピン20.1g（0.058モル）とアセチル体20.1g（0.064モル））を、そのポリアミック酸樹脂Aに対して添加するとともに、1,3,5-トリアリルイソシアヌレートとを、そのポリアミック酸樹脂Aの100重量部に対して66重量部添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ25 μm のステンレス箔（SUS304）上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが15 μm となるように塗布し、90℃で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミック酸樹脂A中に1,3,5-トリアリルイソシアヌレートの海岛構造が形成されるような皮膜を形成した。

【0077】次に、フォトマスクを介して、露光量700mJ/cm²にて紫外線（ $\lambda=350\sim420\text{nm}$ ）を露光し、180℃で10分間、熱風循環式オーブン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像パターンを形成した。

【0078】この皮膜のパターンを80mmφのシート状に切断し、500mLの耐圧容器に入れ、40℃の昇

(10)

特開2001-214058

17

たままガス量にして約3 L/分の流量で二酸化炭素を注入、排気して1, 3, 5-トリアルリイソシアヌレート抽出する操作を2時間行なった。その後、1, 3, 3 P aの真空下に減圧した状態で、380℃で加熱し、多孔質のポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0079】得られた多孔質膜の断面のSEM観察像を画像処理して求めた。その結果を図7に示す。また、気泡のサイズは1.3 μm、誘電率は、2.65 (1MHz)であった。

【0080】なお、測定条件は、以下の通りである（なお、以下の実施例および比較例においても同じ）。

【0081】SEM観察：作製した多孔質シートを液体窒素中で凍結して切断し、その断面を走査型電子顕微鏡（SEM）（日立製作所製 S-570型）を用いて、加速電圧10 kVにて観察した。

【0082】誘電率：横河ヒューレットパッカード社製 HP4284A プレジジョンLCRメーターにより測定した。

【0083】実施例2

合成例2で得られたポリアミク酸樹脂Bの溶液に、感光剤（N-エチル体10.2 g (0.030モル)）を、そのポリアミク酸樹脂Bに対して添加するとともに、1, 3, 5-トリアルリイソシアヌレートを、そのポリアミク酸樹脂Bの100重量部に対して66重量部添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ25 μmのステンレス箔（SUS304）上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが15 μmとなるように塗布し、90℃で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミク酸樹脂B中に1, 3, 5-トリアルリイソシアヌレートの海島構造が形成されるような皮膜を形成した。

【0084】次に、フォトマスクを介して、露光量200 mJ/cm²にて紫外線（λ=350~420 nm）を露光し、180℃で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像でパターンを形成した。

【0085】この皮膜のパターンを80 mmφのシート状に切断し、500 mLの耐圧容器に入れ、40℃の雰囲気中、25 MPa/cm²に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約3 L/分の流量で二酸化炭素を注入、排気して1, 3, 5-トリアルリイソシアヌレートを抽出する操作を2時間行なった。その後、1, 3, 3 P aの真空下に減圧した状態で、380℃で加熱し、多孔質のポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0086】得られた多孔質膜の断面のSEM観察像を画像処理して求めた。その結果を図8に示す。また、気泡のサイズは1.1 μm、誘電率は、2.60 (1MHz)であった。

18

合成例2で得られたポリアミク酸樹脂Bの溶液に、感光剤（N-エチル体10.2 g (0.030モル)）を、そのポリアミク酸樹脂Bに対して添加するとともに、1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートを、そのポリアミク酸樹脂Bの100重量部に対して66重量部添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ25 μmのステンレス箔（SUS304）上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが15 μmとなるように塗布し、90℃で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミク酸樹脂B中に1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートの海島構造が形成されるような皮膜を形成した。

【0088】次に、フォトマスクを介して、露光量200 mJ/cm²にて紫外線（λ=350~420 nm）を露光し、180℃で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像でパターンを形成した。

【0089】この皮膜のパターンを80 mmφのシート状に切断し、500 mLの耐圧容器に入れ、40℃の雰囲気中、25 MPa/cm²に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約3 L/分の流量で二酸化炭素を注入、排気して1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートを抽出する操作を2時間行なった。その後、1, 3, 3 P aの真空下に減圧した状態で、380℃で加熱し、多孔質のポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0090】得られた多孔質膜の断面のSEM観察像を画像処理して求めた。その結果を図9に示す。また、気泡のサイズは2.7 μm、誘電率は、2.70 (1MHz)であった。

【0091】実施例4

合成例1で得られたポリアミク酸樹脂Aの溶液に、感光剤（ニフェジピン20.1 g (0.058モル)）とアセチル体20.1 g (0.064モル)）を、そのポリアミク酸樹脂Aに対して添加するとともに、プロピレンカーボネートを、そのポリアミク酸樹脂Aの100重量部に対して66重量部添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ25 μmのステンレス箔（SUS304）上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが15 μmとなるように塗布し、90℃で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミク酸樹脂A中にプロピレンカーボネートの海島構造が形成されるような皮膜を形成した。

【0092】次に、フォトマスクを介して、露光量700 mJ/cm²にて紫外線（λ=350~420 nm）を露光し、180℃で10分間、熱風循環式オープン中

19

ターンを形成した。

【0093】この皮膜のパターンを80mmφのシート状に切断し、500mLの耐圧容器に入れ、40℃の雰囲気中、25MPa/cm²に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約3L/分の流量で二酸化炭素を注入、排気してプロピレンカーボネートを抽出する操作を2時間行なった。その後、1.33Paの真空下に減圧した状態で、380℃で加熱し、多孔質のポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0094】得られた多孔質膜の断面のSEM観察像を画像処理して求めた。その結果を図10に示す。また、気泡のサイズは0.8μm、誘電率は、2.80(1MHz)であった。

【0095】実施例5

合成例2で得られたポリアミック酸樹脂Bの溶液に、感光剤(N-エチル体10.2g(0.030モル))を、そのポリアミック酸樹脂Bに対して添加するとともに、プロピレンカーボネートを、そのポリアミック酸樹脂Bの100重量部に対して66重量部添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ25μmのステンレス箔(SUS304)上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが15μmとなるように塗布し、90℃で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミック酸樹脂B中にプロピレンカーボネートの海島構造が形成されるような皮膜を形成した。

【0096】次に、フォトマスクを介して、露光量200mJ/cm²にて紫外線(λ=350~420nm)を露光し、180℃で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像でパターンを形成した。

【0097】この皮膜のパターンを80mmφのシート状に切断し、500mLの耐圧容器に入れ、40℃の雰囲気中、25MPa/cm²に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約3L/分の流量で二酸化炭素を注入、排気してプロピレンカーボネートを抽出する操作を2時間行なった。その後、1.33Paの真空下に減圧した状態で、380℃で加熱し、多孔質のポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0098】得られた多孔質膜の断面のSEM観察像を画像処理して求めた。その結果を図11に示す。また、気泡のサイズは1.2μm、誘電率は、2.70(1MHz)であった。

【0099】実施例6

合成例2で得られたポリアミック酸樹脂Bの溶液に、感光剤(N-エチル体10.2g(0.030モル))を、そのポリアミック酸樹脂Bに対して添加するとともに、エチレンカーボネートを、そのポリアミック酸樹脂Bの100重量部に対して66重量部添加し、攪拌して

(11)

特開2001-214058

20

組成物を、厚さ25μmのステンレス箔(SUS304)上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが15μmとなるように塗布し、90℃で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミック酸樹脂B中にエチレンカーボネートの海島構造が形成されるような皮膜を形成した。

【0100】次に、フォトマスクを介して、露光量200mJ/cm²にて紫外線(λ=350~420nm)を露光し、180℃で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像でパターンを形成した。

【0101】この皮膜のパターンを80mmφのシート状に切断し、500mLの耐圧容器に入れ、40℃の雰囲気中、25MPa/cm²に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約3L/分の流量で二酸化炭素を注入、排気してエチレンカーボネートを抽出する操作を2時間行なった。その後、1.33Paの真空下に減圧した状態で、380℃で加熱し、多孔質のポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0102】得られた多孔質膜の断面のSEM観察像を画像処理して求めた。その結果を図12に示す。また、気泡のサイズは0.8μm、誘電率は、2.75(1MHz)であった。

【0103】実施例7

合成例3で得られたポリアミック酸樹脂Cの溶液に、感光剤(ニフェジピン20.1g(0.058モル)とアセチル体20.1g(0.064モル))を、そのポリアミック酸樹脂Cに対して添加するとともに、分子量3515のポリ(プロピレンイミン)デンドリマーを、そのポリアミック酸樹脂Cの100重量部に対して50重量部添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ25μmのステンレス箔(SUS304)上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが15μmとなるように塗布し、90℃で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミック酸樹脂C中にポリ(プロピレンイミン)デンドリマーの海島構造が形成されるような皮膜を形成した。

【0104】次に、フォトマスクを介して、露光量700mJ/cm²にて紫外線(λ=350~420nm)を露光し、180℃で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像でパターンを形成した。

【0105】この皮膜のパターンを80mmφのシート状に切断し、500mLの耐圧容器に入れ、40℃の雰囲気中、25MPa/cm²に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約3L/分の流量で二酸化炭素を注入、排気してポリ(プロピレンイミン)デンドリマーを抽出する操作を2時間行なった。その後、1.33Pa

(12)

特開2001-214058

21

のポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0106】得られた多孔質膜の断面のSEM観察像を画像処理して求めた。その結果を図13に示す。また、気泡のサイズは $1.0\mu\text{m}$ 、誘電率は、 $2.48(1\text{MHz})$ であった。

【0107】実施例8

合成例1で得られたポリアミック酸樹脂Aの溶液に、感光剤(ニフェジピン $20.1\text{g}(0.058\text{mol})$)とアセチル体 $20.1\text{g}(0.064\text{mol})$)を、そのポリアミック酸樹脂Aに対して添加するとともに、分子量7500のハイパーブランチポリマー(DMS社製 Hybrane HB7500)を、そのポリアミック酸樹脂Aの100重量部に対して50重量部添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ $25\mu\text{m}$ のステンレス箔(SUS304)上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが $15\mu\text{m}$ となるように塗布し、 90°C で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミック酸樹脂A中にハイパーブランチポリマーの海島構造が形成されるような皮膜を形成した。

【0108】次に、フォトマスクを介して、露光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて紫外線($\lambda=350\sim420\text{nm}$)を露光し、 180°C で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像でパターンを形成した。

【0109】この皮膜のパターンを $80\text{mm}\phi$ のシート状に切断し、 500mL の耐圧容器に入れ、 40°C の雰囲気中、 $25\text{MPa}/\text{cm}^2$ に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約 $3\text{L}/\text{分}$ の流量で二酸化炭素を注入、排気してハイパーブランチポリマーを抽出する操作を2時間行なった。その後、 1.33Pa の真空下に減圧した状態で、 380°C で加熱し、多孔質のポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0110】得られた多孔質膜の断面のSEM観察像を画像処理して求めた。その結果を図14に示す。また、気泡のサイズは $1.0\mu\text{m}$ 、誘電率は、 $2.72(1\text{MHz})$ であった。

【0111】比較例1

合成例1で得られたポリアミック酸樹脂Aの溶液に、感光剤(ニフェジピン $20.1\text{g}(0.058\text{mol})$)とアセチル体 $20.1\text{g}(0.064\text{mol})$)を、そのポリアミック酸樹脂Aに対して添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ $25\mu\text{m}$ のステンレス箔(SUS304)上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが $15\mu\text{m}$ となるように塗布し、 90°C で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミック酸樹脂Aの皮膜を形成した。なお、これをSEM観察したところ、

海島構造のない均一な皮膜であることが確認された。

22

$0\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて紫外線($\lambda=350\sim420\text{nm}$)を露光し、 180°C で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像でパターンを形成した。

【0113】この皮膜のパターンを $80\text{mm}\phi$ のシート状に切断し、 500mL の耐圧容器に入れ、 40°C の雰囲気中、 $25\text{MPa}/\text{cm}^2$ に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約 $3\text{L}/\text{分}$ の流量で二酸化炭素を注入、排気する操作を2時間行なった。その後、 1.33Pa の真空下に減圧した状態で、 380°C で加熱し、ポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0114】得られた膜の断面のSEM観察を行なったが、気泡は観察されなかった。なお、その結果を図15に示す。また、誘電率は、 $3.20(1\text{MHz})$ であった。

【0115】比較例2

合成例2で得られたポリアミック酸樹脂Bの溶液に、感光剤(N-エチル体 $10.2\text{g}(0.030\text{mol})$)を、そのポリアミック酸樹脂Bに対して添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ $25\mu\text{m}$ のステンレス箔(SUS304)上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが $15\mu\text{m}$ となるように塗布し、 90°C で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミック酸樹脂Bの皮膜を形成した。なお、これをSEM観察したところ、海島構造のない均一な皮膜であることが確認された。

【0116】次に、フォトマスクを介して、露光量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて紫外線($\lambda=350\sim420\text{nm}$)を露光し、 180°C で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像でパターンを形成した。

【0117】この皮膜のパターンを $80\text{mm}\phi$ のシート状に切断し、 500mL の耐圧容器に入れ、 40°C の雰囲気中、 $25\text{MPa}/\text{cm}^2$ に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約 $3\text{L}/\text{分}$ の流量で二酸化炭素を注入、排気する操作を2時間行なった。その後、 1.33Pa の真空下に減圧した状態で、 380°C で加熱し、ポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0118】得られた膜の断面のSEM観察を行なったが、気泡は観察されなかった。なお、その結果を図16に示す。また、誘電率は、 $2.96(1\text{MHz})$ であった。

【0119】比較例3

合成例3で得られたポリアミック酸樹脂Cの溶液に、感光剤(ニフェジピン $20.1\text{g}(0.058\text{mol})$)とアセチル体 $20.1\text{g}(0.064\text{mol})$)を、そのポリアミック酸樹脂Cに対して添加し、攪拌して透明な均一の感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物を、厚さ $25\mu\text{m}$ のステンレス箔(SUS304)上に、スピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが $15\mu\text{m}$ となるように塗布し、 90°C で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミック酸樹脂Cの皮膜を形成した。なお、これをSEM観察したところ、

海島構造のない均一な皮膜であることが確認された。

(13)

特開2001-214058

23

ピンコートを用いて、乾燥後の皮膜の厚さが $15\mu\text{m}$ となるように塗布し、 90°C で15分間、加熱乾燥して、NMPを除去することにより、ポリアミク酸樹脂Cの皮膜を形成した。なお、これをSEM観察したところ、海島構造のない均一な皮膜であることが確認された。

【0120】次に、フォトマスクを介して、露光量 $700\text{mJ}/\text{cm}^2$ にて紫外線($\lambda=350\sim420\text{nm}$)を露光し、 180°C で10分間、熱風循環式オープン中で露光後加熱を行ない、現像処理して、ネガ型画像でパターンを形成した。

【0121】この皮膜のパターンを $80\text{mm}\phi$ のシート状に切断し、 500mL の耐圧容器に入れ、 40°C の雰囲気中、 $25\text{MPa}/\text{cm}^2$ に加圧した後、圧力を保ったままガス量にして約 $3\text{L}/\text{分}$ の流量で二酸化炭素を注入、排気する操作を2時間行なった。その後、 1.33Pa の真空下に減圧した状態で、 380°C で加熱し、ポリイミド樹脂からなる膜を作製した。

【0122】得られた膜の断面のSEM観察を行なったが、気泡は観察されなかった。なお、その結果を図17に示す。また、誘電率は、 $3.19(1\text{MHz})$ であった。

【0123】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の感光性樹脂組成物は、高い耐熱性、寸法安定性、絶縁性能を有し、しかも、均一で微細な気泡を有し、低誘電率で微細なパターンを形成しやすい多孔質樹脂を得ることができる。そのため、得られた多孔質樹脂は、精細な回路パターンを形成することができ、かつ、低誘電率であるため、回路基板の絶縁層として用いれば、その回路基板の高周波特性を向上させることができる。したがって、そのような絶縁層を有する回路基板は、高周波電気信号を高速に伝達することのできる回路基板として有効に用いることができる。

【0124】とりわけ、回路付サスペンション基板の絶縁層として用いると、高周波特性が良好であるため、そのような絶縁層を有する回路付サスペンション基板は、磁気ヘッドにより読み書きされる大量の情報を、高速に伝達することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の感光性樹脂組成物を用いて、多孔質樹脂からなる回路基板の絶縁層を形成する方法を示す一実施形態の工程図であって(a)は、基材を用意する工程、(b)は、その基材の上に、感光性樹脂組成物の皮膜を形成する工程、(c)は、その皮膜を、フォトマスクを介して露光させて、現像することにより、所定のパターンとする工程、(d)は、感光性樹脂組成物から分散性化合物を除去することにより、ポリアミク酸樹脂を多孔化する工程、(e)は、多孔化した皮膜を硬化させて、ベース層を形成する工程を示す

24

する工程を示す断面図であって、(a)は、ベース層の上に導体層を形成する工程、(b)は、導体層上にカバー層を形成する工程を示す。

【図3】本発明の多孔質樹脂が、絶縁層として用いられている回路付サスペンション基板の、一実施形態の斜視図である。

【図4】支持基板を用意して、その支持基板の上に、所定のパターンでベース層を形成する工程を示す断面図であって、(a)は、支持基板を用意する工程、(b)は、その支持基板の上に、感光性樹脂組成物の皮膜を形成する工程、(c)は、その皮膜を、フォトマスクを介して露光させて、現像することにより、所定のパターンとする工程、(d)は、感光性樹脂組成物から分散性化合物を除去することにより、ポリアミク酸樹脂を多孔化する工程、(e)は、多孔化した皮膜を硬化させて、ベース層を形成する工程を示す。

【図5】ベース層の上に、所定の回路パターンで導体層を形成する工程を示す断面図であって、(a)は、支持基板およびベース層に、下地を形成する工程、(b)は、下地の上に、所定の回路パターンと逆パターンのめっきレジストを形成する工程、(c)は、ベース層におけるめっきレジストが形成されていない部分に、めっきにより、所定の回路パターンの導体層を形成する工程、(d)は、めっきレジストを除去する工程、(e)は、下地を除去する工程を示す。

【図6】導体層の表面を金属皮膜により保護した後、カバー層により被覆する工程を示す断面図であって、(a)は、導体層の表面に、金属皮膜を形成する工程、(b)は、ベース層および金属皮膜の上に、カバー層を形成する工程、(c)は、支持基板の上に形成されている金属皮膜を剥離する工程を示す。

【図7】実施例1の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図8】実施例2の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図9】実施例3の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図10】実施例4の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図11】実施例5の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図12】実施例6の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図13】実施例7の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図14】実施例8の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

【図15】比較例1の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

BEST AVAILABLE COPY

(14)

特開2001-214058

25

26

顕微鏡写真である。

【図17】比較例3の多孔質膜の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

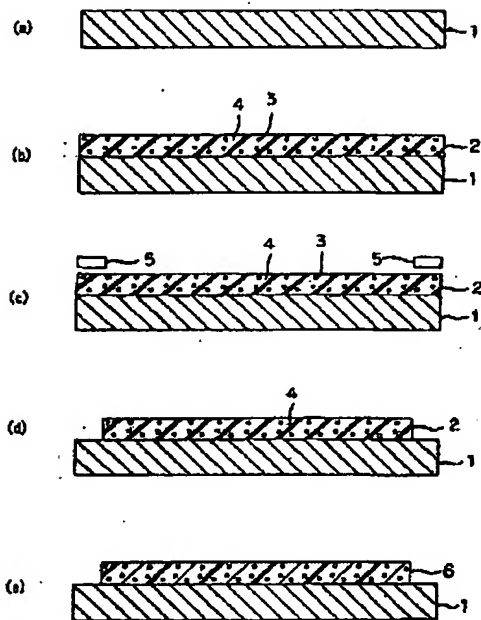
【符号の説明】

1 基材

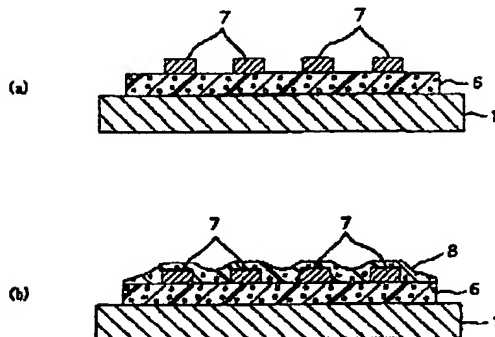
*

- * 2 感光性樹脂組成物
- 3 分散性化合物
- 4 ポリアミック酸樹脂
- 6 絶縁層

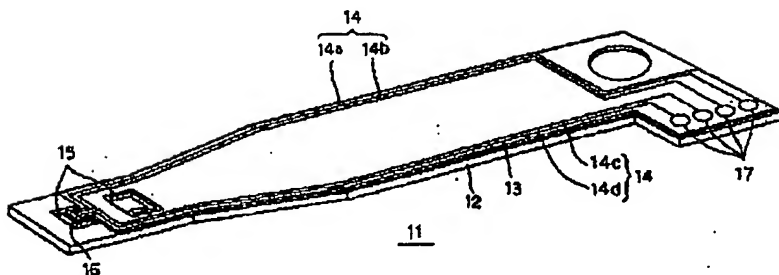
【図1】



【図2】



【図3】

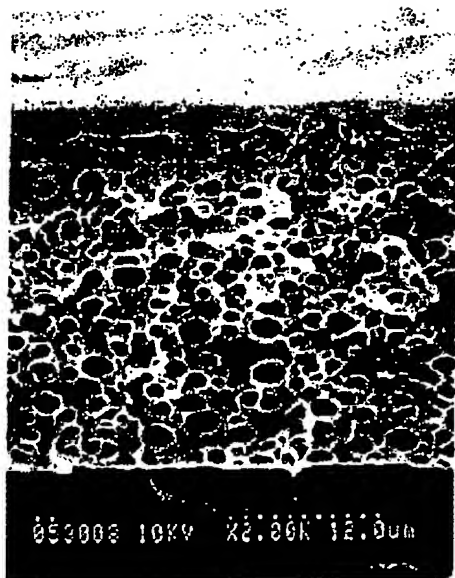


BEST AVAILABLE COPY

(16)

特開2001-214058

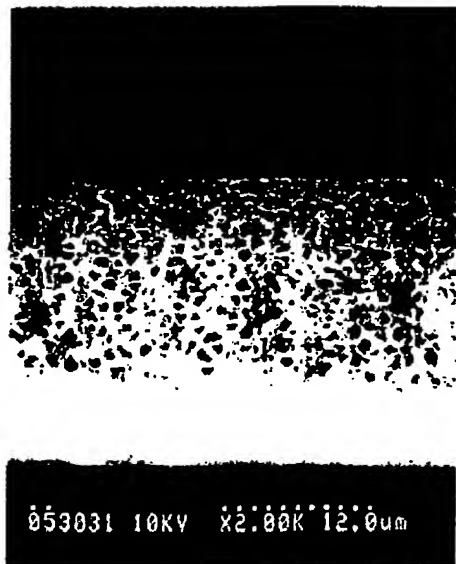
【図8】



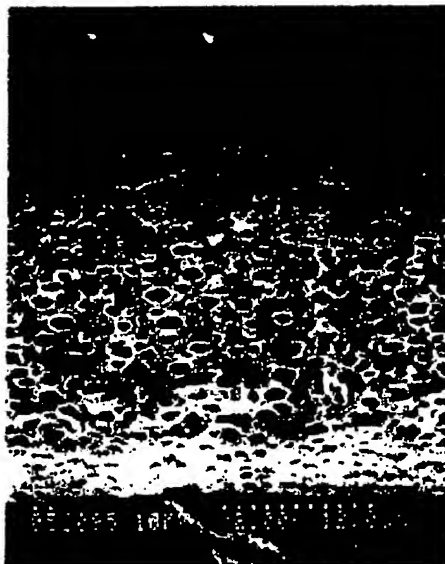
【図9】



【図10】



【図11】

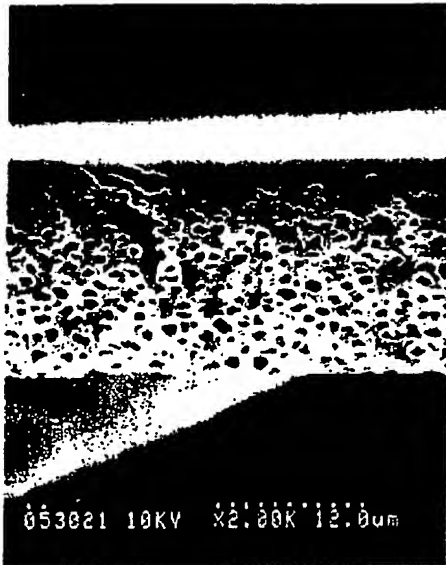


BEST AVAILABLE COPY

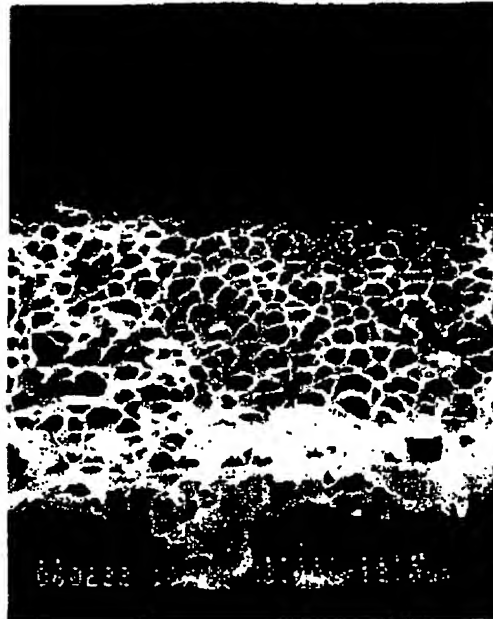
(17)

特開2001-214058

【図12】



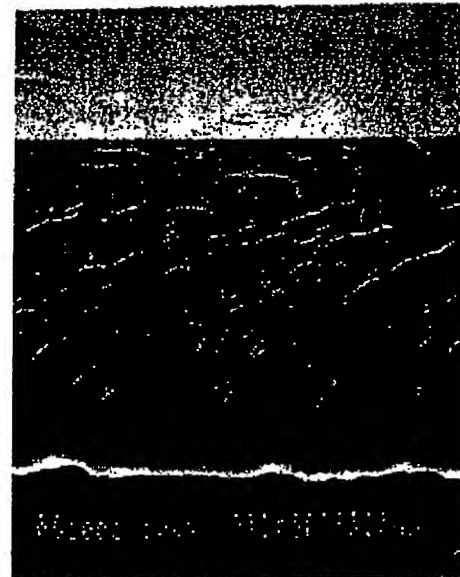
【図13】



【図14】



【図15】



BEST AVAILABLE COPY

(18)

特開2001-214058

【図16】



【図17】



BEST AVAILABLE COPY

(19)

特開2001-214058

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

ターマコード (参考)

C O 8 K 5/3477

C O 8 K 5/3477

C O 8 L 87/00

C O 8 L 87/00

H O 5 K 1/03

6 1 0

H O 5 K 1/03

6 1 0 P

1/05

1/05

A

(72) 発明者 望月 周

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 山本 孝幸

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 金田 充宏

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内